PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6:

G01N 21/69

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/25658

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum: 22. August 1996 (22.08.96)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/DE96/00232

(22) Internationales Anmeldedatum: 14. Februar 1996 (14.02.96)

(30) Prioritätsdaten:

195 05 104.1

15. Februar 1995 (15.02.95) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): PATENT-TREUHAND-GESELLSCHAFT FÜR ELEKTRISCHE GLÜHLAMPEN MBH [DE/DE]; Hellabrunner Strasse 1, D-81543 München (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): EISEMANN, Hans [DE/DE]; Siriusstrasse 2, D-12524 Berlin (DE). TWESTEN, Karen [DE/DE]; Goethestrasse 59, D-10625 Berlin (DE). (81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,

Veröffentlicht

Mis internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

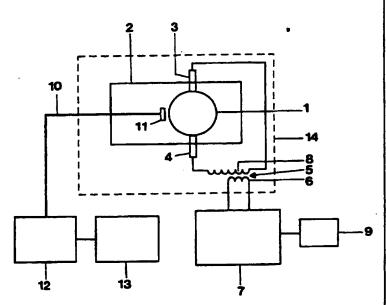
~ U.S, 5, 928, 400

(54) Title: METHOD AND DEVICE FOR DETERMINING THE PURITY AND/OR PRESSURE OF GASES FOR ELECTRIC LAMPS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN UND ANORDNUNG ZUR BESTIMMUNG DER REINHEIT UND/ODER DES DRUCKS VON GASEN FÜR ELEKTRISCHE LAMPEN

(57) Abstract

According to the method the intensity of at least one pressure-independent (impurity detection) or pressuredependent (gas pressure determination) spectral line is measured selectively. Indirect detection utilizes the intensity of spectral lines whose wavelengths correspond to higher levels of excitation energy than those of the impurities. The intensity of these spectral lines is a measure of the impurities. Alternatively, the intensity of at least one spectral line of the respective impurity is measured directly. In order to eliminate co-phasal interference, two spectral lines are measured and the ratio is formed therefrom. The intensity ratio of argon lines of wavelengths $\lambda_1 = 772.4$ nm and $\lambda_2 = 738.4$ nm has in particular proved acceptable for the indirect detection of impurities in argon and the intensity ratio V of the argon lines of wavelengths $\lambda_1 = 763.5$ nm and $\lambda_2 = 738.4$ nm has proved acceptable for determining the argon pressure. The measuring process is in particular suitable for integration in high-speed production lines for discharge lamps.



(57) Zusammenfassung

Gemäß Verfahren wird selektiv die Intensität mindestens einer druckunabhängigen (Nachweis von Verunreinigungen) bzw. druckabhängigen (Bestimmung des Gasdrucks) Spektrallinie gemessen. Ein indirekter Nachweis verwendet die Intensität von Spektrallinien, deren Wellenlängen höheren Anregungsenergien entsprechen als jene der Verunreinigungen. Die Intensität dieser Spektrallinien ist ein Maß für die Verunreinigungen. Alternativ wird die Intensität mindestens einer Spektrallinie der jeweiligen Verunreinigung direkt gemessen. Zur Eliminierung von gleichphasigen Störungen werden zwei Spektrallinien gemessen und daraus das Verhältnis gebildet. Für den indirekten Nachweis von Verunreinigungen in Argon hat sich insbesondere das Intensitätsverhältnis der Argonlinien mit den Wellenlängen $\lambda_1 = 772.4$ nm und $\lambda_2 = 738.4$ nm bewährt und für die Bestimmung des Argondrucks das Intensitätsverhältiis V der Argonlinien mit den Wellenlängen $\lambda_1 = 763.5$ nm und $\lambda_2 = 738.4$ nm. Das Meßverfahren eignet sich insbesondere zur Integration in schnellaufenden Fertigungslinien für Entladungslampen.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Osterreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neusceland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	π	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Ruminien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderstion
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
· CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Kores	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	L	Liechtenstein	SK	Slowakei
a	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
cz	Techochische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadachikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spenien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
Fl	Finnland	MIN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Prankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

Verfahren und Anordnung zur Bestimmung der Reinheit und/oder des Drucks von Gasen für elektrische Lampen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Nachweis von Verunreinigungen in Gasen, insbesondere Edelgasen, oder Gasgemischen für elektrische Lampen oder Strahler gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 1 sowie ein Verfahren zur Messung des Drucks von Gasen, insbesondere Edelgasen, oder der Gaskomponenten von Gasgemischen für elektrische Lampen oder Strahler gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 18. Außerdem betrifft die Erfindung eine Anordnung zur Durchführung dieser Verfahren.

Die Bezeichnung elektrische Lampen umfaßt sowohl Glüh- als auch Entladungslampen. Unter dem Begriff elektrischer Strahler sind Gasentladungen zu verstehen, die hauptsächlich elektromagnetische Strahlungen außerhalb des sichtbaren Bereichs, insbesondere im UV- oder IR-Bereich, emittieren.

10

Die Verfahren nutzen den Einfluß des Gasdrucks bzw. von Verunreini-15 gungen auf das Fluoreszenzspektrum einer Gasentladung, insbesondere einer Glimmentladung. Als Verunreinigungen werden in diesem Zusammenhang gas- oder dampfförmige, sowie feste Substanzen bezeichnet, deren Anwesenheit in Gasen bzw. Gasgemischen für elektrische Lampen oder Strahler - der Kürze wegen im folgenden als Gassystem bezeichnet - un-20 erwünscht ist. In der Regel gelangen diese Verunreinigungen in unkontrollierter Weise in das Gassystem, z.B. bereits während der Lampenfertigung durch verunreinigte Spül- oder Füllgase oder durch undichte Pump- und Füllsysteme. Aber auch bei der fertigen Lampe können Verunreinigungen in 25 das Gassystem der Lampe gelangen, beispielsweise durch Leckagen am Lampenkolben selbst oder auch während des Lampenbetriebs, z.B. durch verunreinigte Elektroden oder erhöhtem Elektrodenabbrand aufgrund unzureichenden Fülldrucks. Die Folge von Verunreinigungen – gleich welcher

PCT/DE96/00232

10

20

25

Ursache – sind letzlich funktionsunfähige Lampen oder Lampen mit eingeschränkter Lebensdauer bzw. Maintenance.

Ziel allgemeiner Bestrebungen ist es deshalb, bereits bei der Lampenfertigung für eine möglichst geringe Verunreinigung des Gassystems Sorge zu tragen. Darüber hinaus ist es im Sinne einer lückenlosen Qualitätsüberwachung wünschenswert, fertige Lampen mit unakzeptabel hohen Verunreinigungen bzw. unzulässigen Abweichungen vom Sollfülldruck zu erkennen und auszusortieren. Vor diesem Hintergrund kommt einem raschen und zuverlässigen Nachweis entsprechend Verunreinigungen sowie einer Kontrolle des Fülldrucks große Bedeutung zu.

Ein Verfahren zur Bestimmung der Gasreinheit ist durch den Beitrag "Gasreinheitstest bei Halogen-Glühlampen mit Hilfe eines Spektrallinienvergleichs" von M. Gaugel in der Buchreihe "Technisch-Wissenschaftliche Abhandlungen der OSRAM-Gesellschaft", 12. Band, S. 546-549, Springer-Verlag, Berlin 1986, bekannt. Dort wird das Licht von Halogen-Glühlampen durch zwei Strahlteiler in drei Lichtbündel aufgeteilt und drei spektral unterschiedlich empfindlichen Photomultipliern zugeführt. Die maximale spektrale Empfindlichkeit der einzelnen Photomultiplier liegen bei der Wellenlänge um 410 nm, 523 nm bzw. 616 nm, d.h. im blauen, grünen und roten Bereich des elektromagnetischen Spektrums. Mittels zweier Analog Dividierer werden die Verhältnisse der Photomultipliersignale "Rot/Blau" und "Rot/Grün" gebildet und durch zwei Komparatoren verglichen, ob die entsprechenden Werte innerhalb eines voreinstellbaren Toleranzbereichs liegen. Ist dies nicht der Fall, wird die Halogen-Glühlampe als fehlerhaft erkannt, d.h. es liegt entweder ein Füllungsfehler und/oder eine unzulässige Gasverunreinigung vor.

30

35

Nachteilig bei dieser Lösung ist, daß sich die zu prüfende Halogen-Glühlampe inklusive optischem Aufbau und Photomultiplier während der Messung in einem lichtundurchlässigen Gehäuse befinden müssen. Andernfalls führen gleichphasige Störsignale, beispielsweise Umgebungslicht, zu Fehlmessungen, da diese Störsignale durch die drei Photomultiplier spektral

völlig unterschiedlich gewichtet werden und deshalb bei der Quotientenbildung nicht eliminiert werden.

In der US 4 759 630 ist eine Anordnung zur Bestimmung der Qualität von Glühlampen bekannt. Sie enthält ein Gerät zur Erzeugung einer Entladung zwischen der Glühwendel und einer auf der Außenwandung des Lampenkolbens aufgebrachten Elektrode sowie eine Vorrichtung zur Analyse der von der Entladung emittierten Strahlung im Wellenlängenbereich zwischen 550 nm und 570 nm. Die Lampenqualität wird durch das zeitliche Verhalten dieser Strahlung beurteilt, die optional mit der Strahlung im Wellenlängenbereich zwischen 660 nm und 680 nm verglichen wird.

In der US 3 292 988 dient die Intensität von Spektrallinien der Füllgaskomponente Argon mit Wellenlängen größer 650 nm zur Kontrolle des Quecksilber-Dampfdrucks in Leuchtstofflampen während des Lampenbetriebs.

10

15

20

25

30

Die US 5 168 323 schlägt eine Anordnung und ein Verfahren zur Bestimmung von Verunreinigungen in einem Gas vor. Die Anordnung umfaßt zwei sich gegenüberstehende Elektroden, zwischen denen hindurch das Gas strömt, eine mit den Elektroden verbundene niederfrequente Wechselspannungsquelle und eine optische Meßvorrichtung. Mit Hilfe der Wechselspannungsquelle wird eine Bogenentladung erzeugt, deren Emissionslinien mittels der Meßvorrichtung detektiert werden. Aus den Intensitäten charakteristischer Spektrallinien der verschiedenen Verunreinigungen werden deren Konzentrationen mit Hilfe eines linearen Gleichungssystems bestimmt.

Eine erste Aufgabe der Erfindung ist es, die genannten Nachteile zu beseitigen und ein relativ einfach realisierbares und insbesondere in die Lampenfertigung integrierbares Verfahren zum Nachweis von Verunreinigungen in Gasen oder Gasgemischen für elektrische Lampen oder Strahler anzugeben. Außerdem soll das Verfahren insbesondere auch für die Funktions- und/oder Qualitätskontrolle von elektrischen Lampen geeignet sein. Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die kennzeichnenden Merkmale des Anspruchs 1 gelöst. Weitere vorteilhafte Merkmale dieses Teils der Erfindung sind in den darauf gerichteten Unteransprüchen erläutert.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist die Bestimmung des Druckes von Gasen, insbesondere von Edelgasen, oder den Gaskomponenten von Gasgemischen für elektrische Lampen oder Strahler. Außerdem soll das Verfahren insbesondere auch für die Funktions- und/oder Qualitätskontrolle von elektrischen Lampen oder Strahlern geeignet sein. Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die kennzeichnenden Merkmale des Anspruchs 18 gelöst. Weitere vorteilhafte Merkmale sind in den darauf gerichteten Unteransprüchen erläutert.

10

15

20

25

30

35

Eine weitere Aufgabe der Erfindung besteht schließlich darin, eine Anordnung anzugeben, mit der die vorgeschlagenen Verfahren ausgeführt werden können. Diese Aufgabe wird durch eine Anordnung gemäß Anspruch 32 gelöst. Weitere vorteilhafte Merkmale der Anordnung sind in den Ansprüchen 33 bis 38 erläutert.

Der Grundgedanke der Erfindung besteht darin, das Gas bzw. die Gaskomponenten des Gasgemisches und die darin ggf. enthaltenen Verunreinigungen mittels einer Gasentladung zur Aussendung elektromagnetischer Strahlung anzuregen. Der Nachweis ggf. beigemischter gas- und/oder dampfförmiger Verunreinigungen bzw. die Bestimmung des Drucks des Gases bzw. der Gaskomponente erfolgt mittels der gemessenen Intensität einer oder mehrere geeigneter Spektrallinien dieser Strahlung. Ein gawesentlicher Aspekt für beide Verfahren ist dabei die selektive Messung der Spektrallinien. In Vorversuchen hatte es sich nämlich gezeigt, daß zuverlässige Ergebnisse unter fertigungstechnischen Bedingungen nur bei Einhaltung der im folgenden erläuterten Meßbedingungen erzielt werden können.

Entscheidend für das Verfahren zum Nachweis von Verunreinigungen ist die gezielte Verwendung einer oder mehrerer Spektrallinien, deren Intensitäten im relevanten Bereich weitgehend druckunabhängig sind. Auf diese Weise werden Fehlmessungen aufgrund von Druckschwankungen des Gases vermieden. Dies ist für die Praxistauglichkeit des Verfahrens von großer Bedeutung, insbesondere auch beim Nachweis von Verunreinigungen in den Lampengefäßen elektrischer Lampen, da die Fülldrucke der Lampen fertigungsbedingt streuen. Spektrallinien, deren Intensitäten druck-

15

20

25

30

35

abhängig sind, können aus diesem Grund zu falschen Ergebnissen führen. Wird im Unterschied zur Erfindung die Intensität der Strahlung über einen relativ breiten Wellenlängenbereich integriert, so können im ungünstigen Fall ebenfalls druckabhängige Spektrallinien erfaßt werden. Fehlmessungen bei Schwankungen des Fülldrucks sind die Folge.

Die konkrete Auswahl von geeigneten Spektrallinien erfolgt unter Berücksichtigung ggf. vorhandener Gaskomponenten, z.B. den Füllungsbestandteilen von Metallhalogenid-Hochdruck-Entladungslampen. Dabei werden nur einzelne Spektrallinien selektiert, die nicht mit anderen Linien des Fluoreszenzspektrums überlappen oder zusammenfallen. Der zulässige Abstand der selektierten Linien zu Nachbarlinien sollte vorteilhaft größer sein, als die spektrale Auflösung der Messung. Dadurch wird verhindert, daß die Intensität unerwünschter Linien mitgemessen und so das Ergebnis verfälscht wird.

Für das Verfahren zur Bestimmung des Drucks von Gasen, insbesondere von Edelgasen, oder der Gaskomponenten von Gasgemischen wird gezielt eine oder mehrere Spektrallinien des Gases bzw. der jeweiligen Gaskomponente verwendet, wobei die Intensität mindestens einer Spektrallinie druckabhängig ist. In einem von den Anregungsbedingungen abhängigen Druckbereich, typisch vom Vorvakuumbereich bis Atmosphärendruck, insbesondere im Bereich zwischen ca. 0,1 kPa und ca. 40 kPa, nimmt die Intensität geeigneter Spektrallinien mit dem Druck zu. Mit Hilfe der gemessenen druckabhängigen Intensität und einee Kalibriermeßwerts wird dann der Absolutdruck des Gases bzw. der Partialdruck der entsprechenden Gaskomponente ermittelt.

In verbesserten Varianten beider Verfahren wird jeweils ein Quotient aus den Intensitäten zweier Spektrallinien gebildet, wobei die Intensität mindestens einer Linie druckunabhängig ist. Bevorzugt sind die beiden Spektrallinien so eng benachbart, daß Rauschsignale und gleichphasige Störsignale, insbesondere Umgebungs- bzw. Streulicht, spektral nahezu gleich bewertet werden. Der Abstand der beiden Spektrallinien beträgt typisch weniger als ca. 100 nm, bevorzugt weniger als ca. 50 nm. Da die genannten Störsignale innerhalb dieses Abstandes eine nahezu konstante spektrale

PCT/DE96/00232

Intensitätsverteilung haben, d.h. relativ breitbandig im Vergleich zu den selektierten Spektrallinien sind, werden sie bei der Quotientenbildung weitgehend eliminiert. Ebenso werden gleichphasige Signalabschwächungen, beispielsweise bei elektrischen Lampen verursacht durch Kolbenschwärzung, eliminiert. Aus diesen Gründen ist die geschilderte Verhältnismessung (ratiometrisches Meßverfahren) einer prinzipiell möglichen Absolutmessung der Intensität einer einzigen Spektrallinie vorzuziehen, bei der Störeffekte das Meßergebnis stark verfälschen, was sich in der Regel nicht nachträglich korrigieren läßt.

10

Die Auswahl geeigneter Spektrallinien für die Verhältnismessung richtet sich nach dem konkreten Gas bzw. den Gaskomponenten. Im Falle der Anwesenheit von Argon finden sich geeignete Spektrallinien im Wellenlängenbereich zwischen 650 nm und 800 nm bzw. zwischen 800 nm und 1000 nm.

15

20

25

30

35

In einer konkreten Ausführung des Verfahrens zum Nachweis von Verunreinigungen wird gezielt mindestens eine Spektrallinie des Gases bzw. einer Gaskomponente selektiert, deren Wellenlänge(n) einer höheren Anregungsenergie entspricht (entsprechen) als jene der Spektrallinien der zu bestimmenden Verunreinigungen. Ggf. vorhandene Verunreinigungen werden folglich bevorzugt angeregt. Vereinfachend gesagt geht ein Teil der elektrischen Gasentladung Leistung der zunehmend diese "Verlustkanäle" statt in die Besetzung der den selektierten Spektrallini entsprechenden angeregten Zustände des Gases bzw. der Gaskomponenten. Dadurch nehmen die Intensitäten der selektierten Spektrallinien ab (die entsprechenden optischen Übergänge werden durch die Verunreinigungen zunehmend "gequencht", d.h. die Besetzungsdichte der zugehörigen angeregten Zustände nimmt ab) und zwar um so mehr, je höher die Konzentration der Verunreinigungen ("Quenchpartner") ist. Aus diesem Grunde ist die Abschwächung der Intensitäten der selektierten Spektrallinien ein indirekter Nachweis für innerhalb des Lampengefäßes befindliche Verunreinigungen.

Der Vorteil dieses indirekten Verfahrens ist, daß Verunreinigungen unspezifisch, d.h. in ihrer Gesamtheit erfaßt werden. Dadurch gelingt es auf einfache Weise mit nur einer einzigen Messung – bzw. zwei bei der ratio-

metrischen Variante – Verunreinigungen nachzuweisen. Deshalb ist dieses Verfahren insbesondere für Kontroll- und Überwachungszwecke geeignet, um beim Auftreten von Verunreinigungen entsprechende Maßnahmen auszulösen. Ein Beispiel hierfür ist die Qualitätskontrolle bei der Herstellung elektrischer Lampen, wo Lampenkolben mit Verunreinigungen erfaßt und aussortiert werden. Durch die rasche und einfache meßtechnische Erfassung von Verunreinigungen läßt sich dieses Verfahren gut in automatisierte schnellaufende Fertigungsprozesse integrieren.

10 Erfaßt werden nahezu alle unerwünschten festen - z.B. Rückstände des Glasformungsprozesses - und/oder flüssigen und/oder gas- bzw. dampfförmigen Verunreinigungen, die beispielsweise während des Abpump- oder Füllprozesses in das Lampengefäß gelangen können. Insbesondere umfassen die nachweisbaren Verunreinigungen die Elemente Sauerstoff (O), Wasser-15 stoff (H), Stickstoff (N), Kohlenstoff (C), Silizium (Si) oder auch Verbindungen dieser Elemente, beispielsweise Wasser (H2O) oder Kohlenwasserstoffe (CH) u.a.. Ursache dieser Verunreinigungen können Leckagen bzw. Defekte im Pumpsystem (z.B. O, H2O, Öldämpfe) sein oder einzelne kontaminierte Komponenten (z.B. O von oxidierten Elektrodenoberflächen, H2O 20 eingelagert in Elektrodenoberflächen oder hygroskopischen Metallhalogeniden). Silizium kann als Belag auf den Elektroden auftreten, verursacht z.B. durch fehlerhafte Quetschungen des Lampenkolbens.

In der Lampentechnik werden u.a. Edelgase verwendet, z.B. Argon (Ar), Krypton (Kr), Xenon (Xe) oder Helium (He). Diese weisen Spektrallinien auf, deren Anregungsenergien entsprechend hoch (typisch größer 10 eV) und damit für das Verfahren geeignet sind. Ein weiteres Kriterium für die Tauglichkeit von Spektrallinien ist eine ausreichend über dem Rauschen liegende Intensität. Diese Forderungen werden in idealer Weise durch die Spektrallinien des Argons mit den Wellenlängen $\lambda_1 = 738,4\,\mathrm{nm}$, $\lambda_2 = 772,4\,\mathrm{nm}$ und $\lambda_3 = 811,5\,\mathrm{nm}$ erfüllt. Falls das zu untersuchende Gas aus Argon besteht bzw. das Gasgemisch Argon enthält, werden daher bevorzugt eine oder mehrere dieser Spektrallinien für das Verfahren verwendet. Im Einzelfall werden ggf. diejenigen Spektrallinien ausgewählt, die nicht durch die Linien anderer Füllungsbestandteile und deren Verbindungen überdeckt werden. In einer besonders bevorzugten Variante wird der Nachweis mit Hilfe des

Quotienten der Intensitäten der Argon-Spektrallinien mit den Wellenlängen $\lambda_1 = 772.4$ nm und $\lambda_2 = 738.4$ nm durchgeführt.

Zur Verdeutlichung der Zusammenhänge sind in der folgenden Tabelle 1 einige relevante Anregungsenergien für Argon und für die Verunreinigungen Wasserstoff (H), Stickstoff (N), Sauerstoff (O), Kohlenstoff (C) und Silizium (Si) sowie die Wellenlängen der zugehörigen Spektrallinien angegeben. Daraus ist zu ersehen, daß die Anregungsenergien der Verunreinigungen z.T. erheblich unterhalb jener für Argon liegen.

1	^
1	U

20

25

Komponente		Wellenlänge
	in eV	in nm
Ar	13,07	811,5
	13,30	738,4
н	12,09	656,3
N	11,76	868,3
	11,75	870,3
0	10,74	777,2
С	9,17	833,5
	8,85	909,4
	8,77	965,8
Si	7,60	623,7
	7,32	725,1

Tabelle 1: Anregungsenergien und entsprechende Wellenlängen der korrespondierenden optischen Übergänge für Argon und einige möliche Verunreinigungen ("Quenchpartner").

Bei molekularen Verunreinigungen, wie z.B. Wasser (H₂O), OH-Radikale, Kohlenwasserstoffe usw., treten neben den elektronischen Anregungen noch die Verlustkanäle der Rotations- und Vibrationsanregung auf. Die dafür erforderlichen Energien liegen im meV-Bereich bzw. betragen wenige eV (kleiner ca. 3 eV) und sind somit in jedem Fall deutlich kleiner als die erforderlichen Anregungsenergien für Argon.

In einer weiteren konkreten Ausführung des Verfahrens wird gezielt die Intensität einer oder mehrerer Spektrallinien der jeweiligen Verunreinigung gemessen. Der Vorteil ist, daß mit Hilfe dieses direkten Verfahrens die jeweilige Verunreinigung spezifisch nachgewiesen, d.h. identifiziert und mit-

tels einer Kalibriermessung ihre Konzentration bestimmt werden kann. Dies erleichtert das Auffinden der Ursache für die jeweilige Verunreinigung, z.B. ein defektes Pumpsystem beim Auftreten von Kohlenwasserstoff-Verbindungen (Öldämpfe). Der Nachteil ist, daß dieses direkte Verfahren relativ aufwendig ist, da für jede mögliche Verunreinigung jeweils die Intensität mindestens einer Linie (bzw. Bande) gemessen und ausgewertet werden muß.

Für die Bestimmung der Konzentration der Moleküle N2, CN, CH oder C2 eignen sich beispielsweise die Intensitäten der zugehörigen Molekularbanden bei den Wellenlängen 357,7 nm, 388,34 nm, 388,9 nm bzw. 468,48 nm und 516,5 nm. Zur Eliminierung gleichphasiger Störungen werden diese Meßwerte auf die Intensität einer geeigneten druckunabhängigen Spektrallinie bezogen. Bei der Anwesenheit von Argon eignet sich beispielsweise die Spektrallinie mit der Wellenlänge 738,4 nm. Tabelle 2 zeigt eine Aufstellung einiger für Entladungslampen typische Verunreinigungen. Ebenfalls aufgelistet sind die für deren direkten Nachweis geeigneten Wellenlängen.

Verunreinigung	Wellenlänge in nm
H	656,3
HgH	421,9
0	777,2
N ₂	380,5; 357,7; 337,1
	388,4; 419,2
CN	
CH	388,9; 432,4; 431,4
C ₂	516,5; 473,7; 468,48
Si	302,0; 300,7
Re	346,0
W	400,9

5

10

15

20

25

Tabelle 2: Für Entladungslampen typische Verunreinigungen und für deren direkten Nachweis geeignete Wellenlängen.

Ein erweitertes zweistufiges Verfahren kombiniert die direkte und die indirekte Meßmethode. In der ersten Verfahrensstufe wird zunächst gemäß der indirekten Meßmethode überprüft, ob überhaupt eine Verunreinigung vorliegt. Nur wenn dies der Fall ist, wird in der zweiten Verfahrensstufe

15

20

mittels der direkten Meßmethode eine qualitative und/oder quantitative Bestimmung der einzelnen Bestandteile der Verunreinigung vorgenommen.

Eine weiter Variante des Verfahrens dient zur Beurteilung der Qualität von Entladungslampen, insbesondere Metallhalogenid-Hochdruck-Entladungslampen. In dieser Variante wird optional zusätzlich die zeitabhängige Intensitätsänderung der Spektrallinien während der Anlaufphase der Lampen für die Beurteilung der Elektrodenqualität genutzt. Zu diesem Zweck wird mittels der Lampenelektroden eine Glimmentladung innerhalb des Entladungsgefäßes der Lampe erzeugt. Je nach Beschaffenheit und Zustand der Elektrode - z.B. Oberfläche, Geometrie, Material - brennt diese Glimmentladung beispielsweise zunächst am Elektrodenschaft und wandert dann zur Elektrodenspitze. Die Zeitdauer, die hierfür nötig ist, hängt von der Qualität der Elektrode ab und schwankt typisch zwischen einigen zehntel Sekunden und einigen Sekunden. Sie verlängert sich bei oxidierter und/oder durch Quarz oder andere Ablagerungen verunreinigter Elektrode sowie bei ungeeigneter Elektrodengeometrie. Desweiteren wird das Anlaufverhalten durch Entladungsgefäß im ggf. Verunreinigungen und zu geringen Fülldruck des Zündgases, z.B. Argon, beeinflußt. Liegen die Dauer der Anlaufphase sowie der Intensitätsverlauf der Spektrallinien während der Anlaufphase innerhalb vorgegebener Toleranzbereiche, so erfüllt die Lampe die Qualitätsanforderungen. Andernfalls kann sie als fehlerhaft oder untauglich aussortiert werden.

Bei Entladungslampen mit festen oder flüssigen Füllungsbestandteilen wird die Glimmentladung vorteilhaft nur mit kleiner Leistung und/oder nur kurzzeitig, z.B. intermittierend betrieben. Auf diese Weise wird verhindert, daß ein signifikanter Anteil dieser Füllungsbestandteile in die Dampfphase übergeht. Andernfalls könnten nämlich Spektrallinien des Dampfes angeregt werden, die Spektrallinien eventuell vorhandener Verunreinigungen überdecken und so Fehlmessungen verursachen.

In einer konkreten Ausführung des Verfahrens zur Bestimmung des Drucks von Argon wird die Intensität der Spektrallinie mit der Wellenlänge von $\lambda = 763,5\,\text{nm}$ bestimmt. In einem weiten Druckbereich, insbesondere im Bereich zwischen ca. 0,1 kPa und ca. 40 kPa, nimmt die Intensität dieser Spek-

15

25

30

35

trallinie mit dem Druck zu. Mittels Kalibriermessungen wird aus der Intensität direkt der Druck ermittelt. In einer ratiometrischen Variante wird diese Intensität auf die gemessene druckunabhängige Intensität einer zweiten Spektrallinie bezogen. Geeignet ist beispielsweise die Spektrallinie des Argon mit einer Wellenlänge von 738,4 nm.

Eine geeignete Anordnung zur Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren besteht aus einem Gefäß, in dem sich das Gas bzw. Gasgemisch und die darin ggf. enthaltenen Verunreinigungen befinden, einer Energieversorgungseinheit, welche über eine Einkoppelvorrichtung mit dem Gefäß verbunden ist und die Gasentladung, insbesondere eine Glimmentladung erzeugt, einer spektroskopischen Meßvorrichtung, welche die Intensität(en) der Spektrallinie(n) mißt sowie einer Auswertevorrichtung, welche aus den Meßwerten ggf. eine Verunreinigung nachweist bzw. spezifische Verunreinigungen identifiziert sowie deren Konzentrationen angibt und/oder den (Partial)Druck des Gases oder der Gaskomponenten des Gasgemisches ermittelt.

Das Gefäß kann beispielsweise ein Lampenkolben sein oder ein mit dem 20 Pump- oder Gasmischsystem einer Lampenfertigungslinie verbundenes Probengefäß.

Als Energieversorgungseinheit eignet sich z.B. ein Hochfrequenzgenerator. In diesem Fall kann die Einkoppelvorrichtung entweder aus innerhalb des Entladungsgefäßes angeordneten Elektroden, beispielsweise den Lampenelektroden einer Entladungslampe, oder auch aus externen Elektroden bestehen. Im letzteren Fall werden mit dem Hochfrequenzgenerator verbundene Elektroden auf der Außenwandung des Gefäßes angebracht. Diese Variante wird auch als kapazitive Hochfrequenzentladung mit dielektrischen Elektroden bezeichnet. Sie eignet sich insbesondere auch für die Anwendung auf elektrische Glühlampen, wobei hier alternativ auch die Glühwendel selbst als eine interne Elektrode dienen kann. In diesem Fall wird nur noch eine externe (dielektrische) Elektrode benötigt. Ebenso kann das Gefäß im Innern einer durch den Hochfrequenzgenerator gespeisten Spule angeordnet sein, so daß eine induktive Hochfrequenzentladung vorliegt.

15

20

25

35

Die spektrale Trennvorrichtung besteht im einfachsten Fall aus einem schmalbandigen optischen (Interferenz)Filter – typische Auflösungen betragen zwischen ca. 5 nm und 10 nm – pro zu messender Spektrallinie. Alternativ eignet sich ein Spektrometer, welches die Strahlung mittels dispersiver Elemente – beispielsweise Prismen oder Gitter – in ihre spektralen Anteile zerlegt, d.h. ein optisches Spektrum erzeugt. Ein weiterer Vorteil ist die höhere Auflösung eines Spektrometers – typisch 1 nm und weniger. Zur Erhöhung der Nachweisgrenze kann es vorteilhaft sein, zusätzlich optische Elemente, z.B. Linsen oder Spiegel zwischen dem Gefäß und der spektrale Trennvorrichtung anzubringen, welche der Führung und Bündelung der Fluoreszenzstrahlung hin zur spektralen Trennvorrichtung dienen.

Die Auswertevorrichtung weist im einfachsten Fall ein oder mehrere Detektorelemente auf, beispielsweise Fotodioden oder eine Diodenzeile bzw. ein Diodenarray. Die Detektorelemente wandeln die spektralen Anteile der Strahlung in – ihrer jeweiligen Intensität entsprechende – Spannungssignale. Eine Anzeigeneinheit macht die Spannungssignale in analoger oder digitaler Darstellung sichtbar. Darüber hinaus können die Spannungssignale auch einem elektronischen Rechner zugeführt werden, der beispielsweise die Quotientenbildung der ratiometrischen Varianten ausführt. Mit dem Ergebnis und anhand der Kalibrierwerte kann dann die Konzentration einzelner Verunreinigungen sowie der Gasdruck errechnet und ausgegeb werden. Zur Verbesserung des Signal-Rauschverhältnisses und/oder um die Auswirkungen stochastischer Intensitätsschwankungen auf die Meßergebnisse zu vermindern, ist es vorteilhaft, mit Hilfe des Rechners eine kummulative Mittelung über mehrere gleichartige Messungen durchzuführen.

Zur Ermittlung der Kalibrierwerte für die spektroskopische Qualitäts-30 kontrolle bei der Herstellung von Entladungslampen hat sich das folgende Verfahren bewährt.

In einem ersten Schritt werden Grenzwerte für Parameter ermittelt, welche als Maß für die Funktionsfähigkeit und die Performance eines Lampentyps, beispielsweise Metallhalogenid-Hochdruckentladungslampen dienen. Geeignete Lampenparameter sind z.B. die Zündspannung – das ist die zum

- 13 -

Zünden der Entladung erforderliche Spannung-, die Anlaufspitzenspannung – das ist der Wert des Maximums, den die Spannung nach Einschalten der Lampe während des Aufbaus einer stabilen Bogenentladung durchläuft-, die Wiederzündspitzenspannung – das ist der Spitzenwert der an den Lampenelektroden anliegenden Wechselspannung – sowie die Bogenübernahmezeit – das ist die Zeitdauer zwischen Einschalten der Lampe und Ausbildung des Bogens. Die Werte der genannten elektrischen Lampenparameter nehmen mit zunehmender Verunreinigung innerhalb der Lampe zu.

10

15

20

In einem zweiten Schritt werden in entsprechenden Vergleichsmessungen die Werte der elektrischen Lampenparameter mit den spektroskopischen Meßwerten korreliert. Dazu werden beispielsweise Lampen mit definierten Verunreinigungen gefertigt, spektroskopisch vermessen und den ebenfalls jeweils ermittelten korrespondierenden Lampenparametern zugeordnet. Auf diese Weise läßt sich für jeden Lampentyp und verschiedene Verunreinigungsgrade ein Satz Wertebereiche für die spektralen Intensitäten oder Intensitätsverhältnisse erstellen. Dieser Satz dient dann bei einer aktuellen Bestimmung der Verunreinigung einer Lampe oder einer Lampenfüllung als Referenz. Liegen die aktuellen Meßwerte - bzw. die daraus berechneten Verhältnisse – innerhalb des jeweiligen Toleranzbereiches ist die Verunreinigung gering, andernfalls inakzeptabel und die betreffenden Lampe wird aussortiert bzw. die Fertigung wird unterbrochen, um die Ursache für die Verunreinigung zu beheben.

25

30

Ein großer Vorteil der spektroskopischen Qualitätskontrolle liegt in der Schnelligkeit der zugrunde liegenden Messungen. Typisch innerhalb weniger Sekunden liegt das Ergebnis vor. Im Gegensatz dazu dauert die im Rahmen der Kalibrierung der spektroskopischen Methode beschriebene Ermittlung der elektrischen Lampenparameter bis zu mehreren Minuten (Beispielsweise werden als Grenzwert für die Bogenübernahmezeit typisch bis zu 6 Minuten toleriert, d.h. ggf. müßte vor einer Aussortierung der betreffenden Lampe diese Zeitdauer abgewartet werden.).

Die Schnelligkeit prädestiniert das erfindungsgemäße Verfahren für den Einsatz in schnellaufenden Lampenfertigungslinien. Eine Variante sieht die

- 14 -

Integration des spektroskopischen Meßverfahrens in das Lampenfertigungsverfahren wie folgt vor. Der Grundgedanke dabei ist, schnelle spektroskopische Online-Kontrollen in die wesentlichen Fertigungsschritte einzuführen. Dadurch werden Verunreinigungen ggf. schon in einer frühen Phase des Fertigungsablaufs erfaßt und nicht, wie bisher üblich, erst am fertigen Produkt. Folglich läßt sich – gerade bei schnellaufenden Fertigungslinien – der Ausschuß deutlich reduzieren.

10

15

20

25

Bevorzugt werden spektroskopische Messungen an den folgenden drei Fertigungsstufen durchgeführt: 1. vor dem Füllen des Entladungsgefäße der Lampe und vor der Elektrodenmontage, mittels Entladung in einem mit der Vakuumringleitung verbundenen Probegefäß, zur Kontrolle des Gassystems der Fertigungslinie auf Verunreinigungen, 2. nach dem Einsetzen der Elektroden in das Entladungsgefäß, mittels Probeentladung innerhalb des Entladungsgefäßes, insbesondere mittels Probeentladung zwischen den Lampenelektroden, zur Kontrolle des Elektrodensystems und der Innenwandung des Entladungsgefäßs auf Verunreinigungen sowie 3. nach dem Füllen und Verschließen des Entladungsgefäßes, mittels Probeentladung innerhalb des Entladungsgefäßs, insbesondere mittels Probeentladung zwischen den Lampenelektroden, zur Überprüfung, ob die Verunreinigungen im Innern der fertigen Lampe innerhalb eines vorgegebenen Toleranzbereiches liegen. Falls die Meßwerte innerhalb des Toleranzbereiches liegen, wird das betreffende Entladungsgefäß bzw. die entsprechend komplette Lampe für ihren bestimmungsgemäßen Gebrauch freigegeben, andernfalls wird sie aussortiert.

Die Erfindung wird im folgenden anhand einiger Ausführungsbeispiele näher erläutert. Es zeigen

- Fig. 1 eine schematische Darstellung einer Anordnung für den spektroskopischen Nachweis von Verunreinigungen sowie die Bestimmung des Gasdrucks in einem Probengefäß,
- Fig. 2 das mit der Anordnung aus Figur 1 ermittelte Verhältnis der Intensitäten zweier Spektrallinien von Argon mit den Wellenlängen

10

15

20

25

30

763,5 nm und 738,4 nm als Funktion des Argonfülldrucks im Probengefäß 1,

Fig. 3 eine schematische Darstellung einer Anordnung für den spektroskopischen Nachweis von Verunreinigungen innerhalb des Entladungsgefäßes einer Lampe.

Figur 1 zeigt eine schematische Darstellung einer Anordnung zur Durchführung des Verfahrens zum Nachweis und zur Bestimmung der Konzentration von Verunreinigungen sowie zur Bestimmung des Gasdrucks in einem Probengefäß. Die Anordnung besteht aus einem rohrförmigen Probengefäß 1 (im Querschnitt dargestellt) aus Glas, einem massiven rechteckigen Klotz 2 aus Teflon, der das Probengefäß 1 teilweise umgibt, zwei metallischen stiftartigen Elektroden 3, 4, die teilweise in den Klotz 2 hineinragen und dort diametral gegenüberstehend auf der Außenwandung des Probengefäßes 1 angeordnet sind, einem Hochspannungsübertrager 5, dessen Primärwicklung 6 mit einem Hochfrequenzsender 7 und dessen Sekundärseite 8 mit den Elektroden 3, 4 verbunden sind, einem Trigger-Impulsgenerator 9, der mit dem Hochfrequenzsender 7 verbunden ist, einem Lichtwellenleiter 10, dessen erstes Ende in einen Teil des Klotzes 2 hineinragt und in der Nähe der Außenwandung des Probengefäßes 1 angeordnet ist, einem unmittelbar vor der Stirnseite des ersten Endes des Lichtwellenleiters 10 angeordneten Ordnungsfilter 11, einem optischen Spektrometer 12, dessen Eingang mit dem zweiten Ende des Lichtwellenleiters 10 und dessen Ausgang mit einem Rechner 13 verbunden ist sowie einem metallischen Abschirmgehäuse 14, welches den Klotz 2 mit dem Probengefäß 1, den Elektroden 3, 4, dem Ordnungsfilter 11 und dem Hochspannungsübertrager 5 umgibt, wobei der Lichtwellenleiter 10 und die Verbindungskabel zwischen Hochspannungsübertrager 5 und Hochfrequenzsender 7 durch entsprechende Öffnungen im Abschirmgehäuse 14 hindurch in dessen Inneres geführt sind.

Der Durchmesser des rohrförmigen Probengefäßes 1 beträgt ca. 20 mm. An seinen beiden Stirnseiten weist es je einen Metallflansch auf (in der schematischen Querschnittsdarstellung des Probengefäßes 1 nicht dargestellt). Mittels der Metallflansche wird das zuvor evakuierte Probengefäß 1 in der

- 16 -

Lampenfertigung typisch mit einem Gasfüll- und Pumpsystem oder einer gasgefüllten Fertigungszelle - auch als "Glovebox" bezeichnet - verbunden und mit dem Arbeits- oder Füllgas bzw. -gasgemisch gefüllt. Das Gas bzw. Gasgemisch im Innern des Probengefäßes 1 wird mit Hilfe der Elektroden 3, 4, des Hochspannungsübertragers 5 und des Hochfrequenzsenders 7 ionisiert. Zu diesem Zweck liefert der Hochfrequenzsender 7 eine Wechselspannung mit einer Frequenz von ca. 120 kHz, die mittels des Hochspannungsübertragers 5 einen Spitze-Spitzewert von bis zu 49 kV zwischen den Elektroden 3, 4 erreicht. Die maximale Leistungseinkopplung in die Gasentladung beträgt ca. 200 W. Angesteuert wird der Hochfrequenzsende 7 durch den Trigger-Impulsgenerator 9. Ein Teil der Fluoreszenzstrahlung der Gasentladung wird über das Ordnungsfilter 11, welches nur Strahlung oberhalb ca. 300 nm transmittiert, in den Lichtwellenleiter 10 eingespeist. Diese Strahlung wird dem Spektrometer 12 zugeführt, welches eine Brennweite von 0,5 m und ein Gitter (nicht dargestellt) mit 100 Linien pro mm aufweist. Das vom Gitter erzeugte Spektrum wird auf ein Diodenarray (nicht dargestellt) abgebildet. Die einzelnen Dioden des Arrays wandeln die Strahlungsintensitäten schmaler Wellenlängenbereiche von 0,5 nm in entsprechende Spannungssignale. Die Spannungssignale werden zur Weiterverarbeitung gemäß der erfindungsgemäßen Verfahren an den Rechner 13 geleitet.

Figur 2 zeigt exemplarisch die mit der Anordnung aus Figur 1 erzieltes Meßergebnisse verschiedener Argonfülldrücke. Dargestellt ist das Verhältnis V der Intensitäten zweier Spektrallinien von Argon mit den Wellenlängen 763,5 nm und 738,4 nm in beliebigen Einheiten als Funktion des Argonfülldrucks p in kPa im Probengefäß 1 aus Figur 1. Wie der Figur 2 zu entnehmen ist, nimmt das Verhältnis mit dem Druck zunächst stetig zu. Ab einem Druck von ca. 20 kPa bleibt das Verhältnis über einen weiten Druckbereich im wesentlichen konstant. Ursache hierfür ist die auf 49 kV begrenzte Elektrodenspannung. Wie Vergleichsmessungen mit einem piezoresistiven Manometer zeigen, läßt sich der Druck mit der Anordnung aus Figur 1 und dem geschilderten Verfahren bis zu einem Argonfülldruck von ca. 20 kPa mit einer Genauigkeit von 5 % bestimmen.

30

10

15

20

- 17 -

Die Figur 3 zeigt eine schematische Darstellung einer Anordnung zur Durchführung des Verfahrens zum Nachweis von Verunreinigungen innerhalb des Entladungsgefäßes einer Lampe. Die Anordnung besteht aus einer Metallhalogenid-Hochdruckentladungslampe 15, einem Hochfrequenzsender 16, der mit den Elektroden der Lampe 15 verbunden ist und von einem Trigger-Impulsgenerator 17 angesteuert wird, einem halbdurchlässigen Spiegel 18, zwei Interferenzfiltern 19, 20 mit jeweils nachfolgender Fotodiode 21, 22 – wobei der erste Interferenzfilter 19 inklusive zugehöriger Fotodiode 21 der transmittierenden und der zweite Interferenzfilter 20 inklusive zugehöriger Fotodiode 22 der reflektierenden Seite des Spiegels 18 zugewandt sind –, einem mit den Fotodioden 21, 22 verbundenem Zweikanal-Voltmeter 23 sowie einem Rechner 24, der mit den beiden Kanälen des Voltmeters 23 verbunden ist.

15 Mit Hilfe des Hochfrequenzsenders 16 wird für eine kurze Zeitspanne, typisch einige zehntel Sekunden bis einige Sekunden, eine Glimmentladung kleiner Leistung, typisch einige zehntel Watt bis einige Watt, gezündet. Dadurch wird einerseits das Zündgas Argon sowie die ggf. vorhandenen Verunreinigungen innerhalb der Lampe 15 zur Fluoreszenz angeregt, andererseits aber eine signifikante Anregung der restlichen Füllungsbestandteile der 20 Lampe verhindert. Die Interferenzfilter 19 und 20 sind nur für Strahlung in einem Bereich von ±2 nm um die Wellenlänge von ca. 738,5 nm bzw. 772,4 nm transparent. Die Fotodioden 21, 22 erzeugen jeweils der Intensität der spektralen Strahlungsanteile entsprechende Spannungssignale, die von den beiden Kanälen des Voltmeters 23 gemessen werden. Der Rechner 24 25 liest die beiden Kanäle aus, errechnet das Verhältnis der entsprechenden Spannungswerte und ermittelt daraus und mittels eines Kalibrierwertes eine Maßzahl. Liegt die Maßzahl innerhalb eines Toleranzbereichs erfüllt die Lampe 15 die Qualitätsanforderungen. Andernfalls wird sie aufgrund unakzeptabler Verunreinigungen als fehlerhaft aussortiert. 30

Die Erfindung ist nicht auf die angegebenen Ausführungsbeispiele beschränkt. Insbesondere können einzelne Merkmale unterschiedlicher Ausführungsbeispiele auch miteinander kombiniert werden.

Patentansprüche

5

10

15

20

25

- 1. Verfahren zum Nachweis von Verunreinigungen in Gasen, insbesondere Edelgasen, oder Gasgemischen für elektrische Lampen oder Strahler, wobei das Gas bzw. die Gaskomponenten des Gasgemisches und die darin ggf. enthaltenen Verunreinigungen mittels einer Gasentladung zur Aussendung elektromagnetischer Strahlung angeregt und zum Nachweis der Verunreinigungen die Intensität eines spektralen Anteils dieser Strahlung gemessen wird, dadurch gekennzeichnet, daß als spektraler Anteil gezielt mindestens eine Spektrallinie mit im relevanten Bereich weitgehend druckunabhängiger Intensit selektiert wird.
- 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß gezielt diejenige(n) Spektrallinie(n) des Gases bzw. der Gaskomponente selektiert wird (werden), deren Wellenlänge(n) einer höheren Anregungsenergie entspricht (entsprechen) als jene der nachzuweisenden Verunreinigungen.
- 3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß, falls das Gas aus Argon besteht bzw. das Gasgemisch Argon enthält, eine oder mehrere der Spektrallinien von Argon mit den folgenden Wellenlängen selektiert wird bzw. werden: 738,4 nm, 772,4 nm, 811,5 nm.
- 4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß gezielt eine Spektrallinie der jeweiligen Verunreinigung selektiert wird, wobei die Intensität dieser Spektrallinie ein direktes Maß für die Konzentration der entsprechenden Verunreinigung ist.
 - 5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verunreinigungen eines oder eine Kombination der Moleküle N₂, CN, CH oder C₂ umfassen.
 - 6. Verfahren nach Anspruch 4 und 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Spektrallinie eine Wellenlänge von 357,7 nm, 388,34 nm, 388,9 nm oder

PCT/DE96/00232

5

15

20

468,48 nm bzw. 516,5 nm aufweist und jeweils ein spektraler Ausschnitt aus einer Molekularbande des zugehörigen Moleküls ist.

- 7. Verfahren nach Anspruch 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß, falls das Gas aus Argon besteht bzw. das Gasgemisch Argon enthält, die spektrale Intensität der Verunreinigung auf die Intensität einer weitgehend druckunabhängigen Argonlinie normiert wird.
- 8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Wellenlänge der Argonlinie 738,4 nm beträgt.
 - 9. Verfahren nach einem oder mehreren der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Quotient der Intensitäten zweier Spektrallinien gebildet wird, wobei die beiden Spektrallinien eng benachbart sind, so daß Rauschsignale und gleichphasige Störsignale bei der Quotientenbildung weitgehend eliminiert werden.
 - Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Differenz der Wellenlänge beider Spektrallinien weniger als ca. 100 nm beträgt.
 - 11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Differenz bevorzugt weniger als 50 nm beträgt.
- 25 12. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß für die Quotientenbildung Spektrallinien mit Wellenlängen im Bereich zwischen 650 nm und 1000 nm selektiert werden.
- 13. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß, falls das Gas aus Argon besteht bzw. das Gasgemisch Argon enthält, der Quotient aus den Intensitäten der Spektrallinien des Argons mit den Wellenlängen $\lambda_1 = 772.4$ nm und $\lambda_2 = 738.4$ nm gebildet wird.
- 14. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Gasentladung im Glimmbereich betrieben wird.

10

- 15. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Gasentladung mittels Hochfrequenz erzeugt wird.
- 16. Verfahren nach einem oder mehreren der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Gasentladung im Innern einer Hochdruck-Entladungslampe erzeugt wird und daß außer der Höhe der Intensität mindestens einer Spektrallinie optional zusätzlich die Zeitdauer, bis die Intensität nach der Anlaufphase der Lampe ihren quasi stationären Wert erreicht hat gemessen wird, wobei aus der Höhe der Intensität und aus der Zeitdauer die Verunreinigung der Lampenfüllung sowie die Elektrodenqualität ermittelt werden.
- 17. Verfahren nach einem oder mehreren der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Gasentladung im Innern einer Entladungslampe erzeugt wird und daß folgende zusätzliche Verfahrensschritte ausgeführt werden:
 - a) Ermitteln von elektrischen Parametern der Lampe, welche Parameter charakteristierend sind für die Funktionsfähigkeit und Performance der Lampe,
 - b) Messen der Intensität mindestens einer Spektrallinie,
- c) Wiederholen der Schritte a) und b) für einige unterschiedlich verunreinigte Lampen, bevorzugt einschließlich Lampen, die aufgrund von Verunreinigungen schlecht bzw. nicht zünden sowie ggf. verzögert eine bzw. keine stabile Bogenentladung ausbild und Zuordnung der elektrischen zu den entsprechenden spektroskopischen Werten,
 - um dadurch einen Referenzsatz kalibrierter Werte spektraler Intensitäten bzw. Intensitätsverhältnisse zu erstellen, für die spektroskopische Bewertung der Qualität derartiger Lampen.
- 18. Verfahren zur Bestimmung des Drucks von Gasen, insbesondere Edelgasen, oder der Gaskomponenten von Gasgemischen für elektrische Lampen oder Strahler, wobei das Gas bzw. die Gaskomponenten mittels einer Gasentladung zur Aussendung elektromagnetischer Strahlung angeregt und aus der Intensität eines spektralen Anteils dieser Strahlung die Höhe des (Partial)Drucks ermittelt wird, dadurch gekennzeichnet, daß als spektraler Anteil der Strahlung gezielt min-

destens eine Spektrallinie des Gases bzw. der Gaskomponente mit druckabhängiger Intensität selektiert wird, wobei aus der Intensität bzw. aus den Intensitäten der (Partial)Druck des Gases bzw. der entsprechenden Gaskomponente bestimmt wird.

5

19. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß, falls das Gas aus Argon besteht bzw. das Gasgemisch Argon enthält, der (Partial)Druck des Argon aus der Intensität der Spektrallinie mit der Wellenlänge λ = 763,5 nm bestimmt wird.

10

15

- 20. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß der Druck aus dem Quotient der Intensitäten zweier Spektrallinie ermittelt wird, wobei die Intensität der zweiten Spektrallinie druckunabhängig ist und wobei die beiden Spektrallinien so eng benachbart sind, daß Rauschsignale und gleichphasige Störsignale bei der Quotientenbildung weitgehend eliminiert werden.
- 21. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß die Differenz der Wellenlänge beider Spektrallinien weniger als ca. 100 nm beträgt.
- 22. Verfahren nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß die Differenz bevorzugt weniger als 50 nm beträgt.
- 23. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß, falls das Gas aus Argon besteht bzw. das Gasgemisch Argon enthält, zur Quotientenbildung insbesondere die Intensität der Spektrallinie des Argon mit der Wellenlänge 738,4 nm verwendet wird.
- 24. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß die Entladung im Glimmbereich betrieben wird.
 - 25. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß die Gasentladung mittels Hochfrequenz erzeugt wird.

15

30

- 26. Verfahren nach einem oder mehreren der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das spektroskopische Verfahren zum Nachweis von Verunreinigungen in Gasen durch folgende zusätzliche Verfahrensschritte in das Fertigungsverfahren für Entladungslampen integriert wird:
 - a) spektroskopische Messung mittels Probeentladung innerhalb des Gassystems der Lampenfertigungslinie, vor dem Füllen des Entladungsgefäßes der Lampe, zur Kontrolle des Gassystems auf Verunreinigungen,
- b) spektroskopische Messung mittels Probeentladung innerhalb des Entladungsgefäßes, nach dem Einsetzen der Elektroden in da Entladungsgefäß, zur Kontrolle des Elektrodensystems und der Wandung des Entladungsgefäßes auf Verunreinigungen,
 - c) spektroskopische Messung mittels Probeentladung innerhalb des Entladungsgefäßes, nach dem Füllen und Verschließen des Entladungsgefäßes, zur Überprüfung, ob die Verunreinigungen im Innern der fertigen Lampe innerhalb eines vorgegebenen Toleranzbereichs liegen.
- 27. Verfahren nach Anspruch 26, gekennzeichnet durch den folgenden zusätzlichen Verfahrensschritt d): spektroskopische Messung mittels Probeentladung innerhalb des Entladungsgefäßes, nach dem Füllen und Verschließen des Entladungsgefäßes, zur Überprüfung, ob des Kaltfülldruck im Innern der fertigen Lampe innerhalb eines vorgegebenen Toleranzbereichs liegt.
 - 28. Verfahren nach Anspruch 26, gekennzeichnet durch den folgenden zusätzlichen Verfahrensschritt e): Unterbrechen der Fertigung, vor dem Füllen und Verschließen des Entladungsgefäßes, falls die Meßwerte bei den Verfahrensschritten a) und/oder b) außerhalb eines vorgebbaren Toleranzbereichs liegen.
 - 29. Verfahren nach Anspruch 26 oder 27, gekennzeichnet durch den folgenden zusätzlichen Verfahrensschritt f): Aussortieren des betreffenden Entladungsgefäßes, falls die Meßwerte beim

10

15

20

35

Verfahrensschritt c) und oder d) außerhalb eines vorgebbaren Toleranzbereichs liegen.

- 30. Verfahren nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, daß die Probeentladung des Verfahrensschritts a) in einem mit der Vakuumringleitung verbundenen Probegefäß durchgeführt wird.
- 31. Verfahren nach Anspruch 26 oder 27, dadurch gekennzeichnet, daß die Probeentladungen der Verfahrensschritte b) und c) und ggf. d) zwischen den Elektroden des Entladungsgefäßes durchgeführt werden.
- 32. Anordnung zur Durchführung eines Verfahrens mit Merkmalen, die in den Ansprüchen 1 bis 17, 18 bis 25 oder 26 bis 31 beschrieben sind, gekennzeichnet durch ein Gefäß (1; 15), in dem sich das Gas bzw. Gasgemisch und die darin ggf. enthaltenen Verunreinigungen befinden, eine Energieversorgungseinheit (7; 16), welche über eine Einkoppelvorrichtung (3, 4, 5) mit dem Gefäß (1) verbunden ist und die Gasentladung erzeugt, eine spektroskopische Meßvorrichtung (12; 18-22), welche die Intensität(en) der Spektrallinie(n) mißt sowie eine Auswertevorrichtung (13; 23, 24), welche aus den Meßwerten die Konzentration der Verunreinigungen bzw. den (Partial)Druck des Gases oder der Gaskomponente ermittelt.
- 33. Anordnung nach Anspruch 32, dadurch gekennzeichnet, daß die Energieversorgungseinheit aus einem Hochfrequenzsender (7; 16) besteht und daß die Einkoppelvorrichtung aus einem Hochspannungsübertrager (5) und zwei HF-Elektroden (3, 4) besteht, wobei die HF-Elektroden mit der Sekundärwicklung (8) und der Hochfrequenzsender (7) mit der Primärwicklung (6) des Hochspannungsübertrager (5) verbunden sind.
 - 34. Anordnung nach Anspruch 32, dadurch gekennzeichnet, daß das Gefäß aus einem Entladungsgefäß einer Entladungslampe (15) besteht, wobei im Innern des Entladungsgefäßes zwei Lampenelektroden angeordnet sind, die jeweils mit gasdicht nach außen führenden Stromzuführungen verbunden sind, die ihrerseits mit der Energieversorgungs-

10

15

20

25

einheit (16) verbunden sind, so daß die Lampenelektroden Bestandteil der Einkoppelvorrichtung sind.

- 35. Anordnung nach Anspruch 33, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine der HF-Elektroden (3, 4) auf der Außenwandung des Gefäßes angeordnet ist.
- 36. Anordnung nach Anspruch 35, dadurch gekennzeichnet, daß das Gefäß aus dem Lampenkolben einer Glühlampe besteht, auf dessen Außenwandung eine erste HF-Elektrode angebracht ist, wobei im Innern des Kolbens eine Glühwendel angeordnet ist, die mit einer gasdicht nach außen führenden Stromzuführung verbunden ist, die ihrerseits mit dem Hochfrequenzsender verbunden ist, so daß die Glühwendel als zweite HF-Elektrode dient.
- 37. Anordnung nach Anspruch 32, dadurch gekennzeichnet, daß die spektrale Meßvorrichtung aus einem Spektrometer mit Detektoren besteht, wobei mittels des Spektrometers die Strahlung in ihre spektralen Anteile zerlegt, diese den Detektoren zugeführt und von letzteren in ihrer Intensität entsprechende elektrische Signale gewandelt werden.
 - 38. Anordnung nach Anspruch 37, dadurch gekennzeichnet, daß die Auswertevorrichtung aus einem Rechner besteht, der die elektrische Signale einliest, weiterverarbeitet und als Ergebnis den Wert des Gasdrucks und oder die Konzentration der Verunreinigung(en) ausgibt.

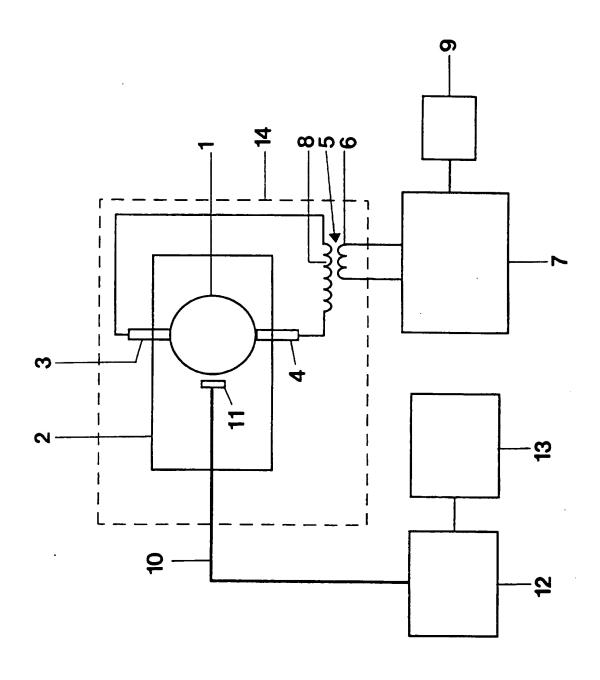


Fig. 1

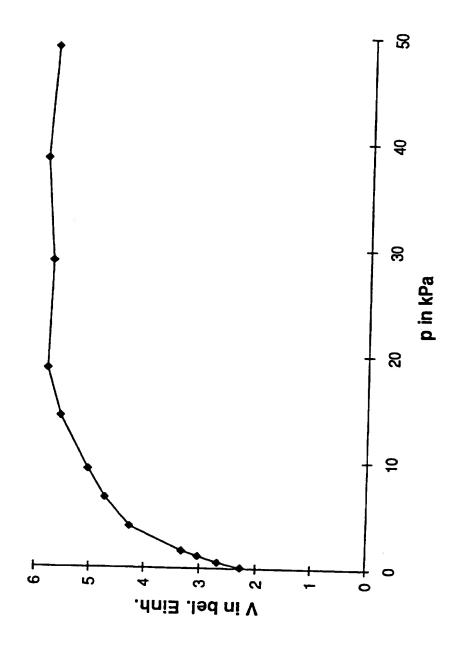
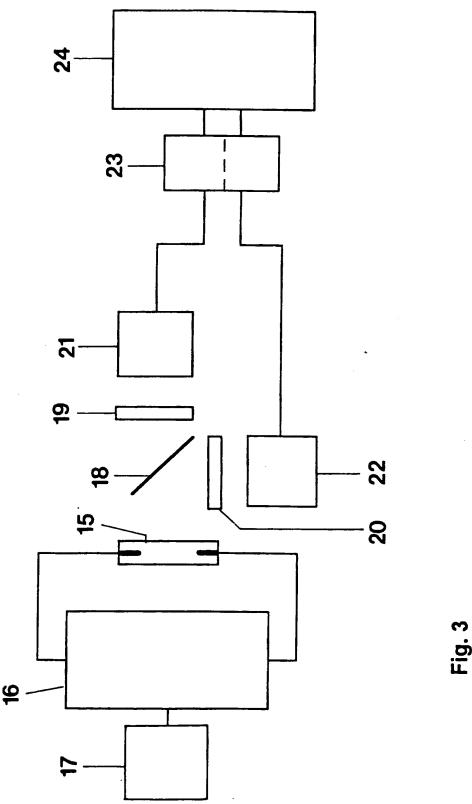


Fig. 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interna. J Application No PCT/DE 96/00232

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 G01N21/69

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) $1PC \ 6 \ GOIN$

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS	CONSIDERED TO	BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US,A,4 759 630 (YUASA KUNIO ET AL) 26 July 1988 cited in the application	1,7,9, 17,18, 20,32, 33,35,36
	see column 3, line 19 - column 4, line 45 see column 5, line 29 - line 51 see figure 1	
A	US,A,5 168 323 (PURTSCHERT WERNER ET AL) 1 December 1992 cited in the application see column 1, line 55 - column 2, line 20 see column 3, line 19 - column 4, line 49; figure 1	1,4,5, 18,32, 37,38
	-/	

<u> </u>	
X Further documents are listed in the continuation of box C.	Patent family members are listed in annex.
*Special categories of cited documents: A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance E earlier document but published on or after the international filing date L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	To later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention. "X" document of particular relevance; the daimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone. "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "A" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
13 June 1996	2 1. 06. 96
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Ripwig	Authorized officer
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Krametz. E

Form PCT/ISA/218 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interna al Application No PCT/DE 96/00232

CJContinu	abon) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	761/02 30/00232	
Category *		Relevant to claim No.	
A	EP,A,0 617 274 (PRAXAIR TECHNOLOGY INC) 28 September 1994 see column 2, line 32 - column 3, line 52; claims	1,4,5, 32,33,35	
A	GB,A,2 185 573 (BOC GROUP INC) 22 July 1987 see page 2, line 25 - line 44	18,25, 32,33, 35,37,38	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Interna al Application No PCT/DE 96/00232

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-4759630	26-07-88	JP-B- 4077417 JP-A- 62193056 JP-C- 1790532 JP-B- 4077418 JP-A- 62198047 JP-B- 4075626 JP-A- 62037868 GB-A,B 2180063 NL-A- 8601954	08-12-92 24-08-87 29-09-93 08-12-92 01-09-87 01-12-92 18-02-87 18-03-87 16-02-87
US-A-5168323	01-12-92	CH-A- 675773 DE-D- 58906662 EP-A- 0337933 JP-A- 1311254	31-10-90 24-02-94 18-10-89 15-12-89
EP-A-0617274	28-09-94	US-A- 5412467 CA-A- 2119917	02-05-95 25-09-94
GB-A-2185573	22-07-87	AU-B- 588959 AU-B- 6756687 CA-A- 1264382 EP-A- 0233694 JP-A- 62217145 US-A- 4801209	28-09-89 23-07-87 09-01-90 26-08-87 24-09-87 31-01-89

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Jes Aktenzeichen Interna PCT/DE 96/00232

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 6 G01N21/69

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 6 **G01N**

Recherchierte aber nicht zum Mindestprusstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete sallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evd. verwendete Suchbegriffe)

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, sowat erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US,A,4 759 630 (YUASA KUNIO ET AL) 26.Juli 1988 in der Anmeldung erwähnt	1,7,9, 17,18, 20,32, 33,35,36
	siehe Spalte 3, Zeile 19 - Spalte 4, Zeile 45 siehe Spalte 5, Zeile 29 - Zeile 51 siehe Abbildung 1	
A .	US,A,5 168 323 (PURTSCHERT WERNER ET AL) 1.Dezember 1992 in der Anmeldung erwähnt siehe Spalte 1, Zeile 55 - Spalte 2, Zeile 20	1,4,5, 18,32, 37,38
	siehe Spalte 3, Zeile 19 - Spalte 4, Zeile 49; Abbildung 1 -/	

X	Weitere Veröffentlichungen and der Fortsetzung von Fe	eld C zu
* Bes	ndere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen	:

Siehe Anhang Patentfamilie

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweiselhaft er-scheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie
- Veröffendichung, die zich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
 Pr Veröffendlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffendlicht worden ist
- T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Priontätisdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständris des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist.
- '&' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

2 1. 06. 96

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

13.Juni 1996

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentiam 2 NL - 2280 HV Ripwijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Krametz, E

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Interna. Jes Aktenzeichen
PCT/DE 96/00232

		PCI/DE S	00/00232	
(Forestrung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN				
ategone"	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommen	nden Tale	Betr. Anspruch Nr.	
4	EP,A,0 617 274 (PRAXAIR TECHNOLOGY INC) 28.September 1994 siehe Spalte 2, Zeile 32 - Spalte 3, Zeile 52; Ansprüche		1,4,5, 32,33,35	
A	GB,A,2 185 573 (BOC GROUP INC) 22.Juli 1987		18,25, 32,33, 35,37,38	
	siehe Seite 2, Zeile 25 - Zeile 44			

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Interna ales Aktenzeichen
PCT/DE 96/00232

Im Recherchenbericht	Datum der	Mitglied(er) der	Datum der
angeführtes Patentdokument	Veröffentlichung	Patentfamilie	Veröffentlichung
US-A-4759630	26-07-88	JP-B- 4077417 JP-A- 62193056 JP-C- 1790532 JP-B- 4077418 JP-A- 62198047 JP-B- 4075626 JP-A- 62037868 GB-A,B 2180063 NL-A- 8601954	08-12-92 24-08-87 29-09-93 08-12-92 01-09-87 01-12-92 18-02-87 18-03-87
US-A-5168323	01-12-92	CH-A- 675773 DE-D- 58906662 EP-A- 0337933 JP-A- 1311254	31-10-90 24-02-94 18-10-89 15-12-89
EP-A-0617274	28-09-94	US-A- 5412467 CA-A- 2119917	02-05-95 25-09-94
GB-A-2185573	22-07-87	AU-B- 588959 AU-B- 6756687 CA-A- 1264382 EP-A- 0233694 JP-A- 62217145 US-A- 4801209	28-09-89 23-07-87 09-01-90 26-08-87 24-09-87 31-01-89

		• •-	
			•